

CORRELACIÓN DE MODELOS MATEMÁTICOS DE ADSORCIÓN DE HUMEDAD EN CEREALES PARA DESAYUNO

CORRELATION OF MATHEMATICAL MODELS OF ADSORPTION OF HUMIDITY IN CEREALS FOR BREAKFAST

Judith Prieto*, Francisco Prieto*, Alma D. Román, Elena M. Otazo y María A. Méndez

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Centro de Investigaciones Químicas,
Carretera Pachuca-Tulancingo km. 4.5, C.P. 42076, Pachuca de Soto, Hidalgo - México

*autores de contacto (e-mail: jumafran@yahoo.com.mx; prietog@uaeh.edu.mx)

Recibido: 24/02/2011 - Evaluado: 02/05/2011 - Aceptado: 10/05/2011

RESUMEN

El objetivo del trabajo ha sido aplicar los modelos de GAB para evaluar isoterms de adsorción según niveles de actividad de agua (a_w) en tres variedades de cereales para desayuno y su correlación con otros modelos matemáticos. Se concluye que en el cereal hojuelas de maíz, los incrementos de masa por adsorción de agua son más marcados que en los demás cereales, aunque se produce a velocidades menores; le siguen las hojuelas de trigo y de arroz. Esto se explica, por los más altos contenidos de azúcares en las hojuelas de maíz y por los contenidos de almidones más altos tanto en maíz como en trigo. Corrobora que en productos alimenticios ricos en azúcares no se presentan altas velocidades de adsorción de agua a bajos niveles de a_w , pero suelen presentar altas capacidades de adsorción, sólo que lo hacen de manera más lenta, por la higroscopicidad de los azúcares.

ABSTRACT

To apply the GAB models to evaluate adsorption isotherms according to levels of activity of water (a_w) in three varieties of cereals for breakfast and its correlation with other mathematical models has been the objective of the work. It concludes that in the cornflake cereal, the increases of mass by water adsorption are more marked than in other cereals, although it takes place at smaller speeds; the wheat and rice follow it. This is explained, for the highest sugar contents in cornflake cereal and for the highest starch contents as much in corn as in wheat. It corroborates that in rich nutritional sugar products high speeds of adsorption of water are not presented at low levels of a_w , but they can present high capacities of adsorption, only that they do it in a slower way, by the hygroscopicity of sugars.

Palabras clave: modelos GAB; adsorción; isoterms; humedad

Keywords: GAB models; adsorption; isotherms; humidity

INTRODUCCIÓN

El fenómeno de adsorción fue desarrollado por Langmuir (Zug, 2002a) quien consideraba que la superficie del adsorbente contiene un número fijo de lugares de adsorción y cada lugar puede adsorber una sola molécula. La adsorción reduce el desequilibrio de fuerzas atractivas que existe en una superficie y por lo tanto, la energía libre superficial de un sistema heterogéneo. En este aspecto, las consideraciones energéticas relacionadas con las superficies sólidas son, en principio, las mismas que para las superficies líquidas. Las principales diferencias entre las superficies sólidas y líquidas provienen del hecho de que las primeras son heterogéneas en lo que se refiere a la actividad, con propiedades que dependen en cierta medida del tratamiento previo (Timmermann et al., 2000).

Una isoterma es simplemente una curva que relaciona el contenido de humedad de equilibrio en un producto, con la humedad relativa del aire o actividad de agua del producto. El contenido de humedad de un material higroscópico, en determinadas condiciones de temperatura y humedad relativa de equilibrio, depende del camino que siga para alcanzar el mismo. Así para una misma humedad relativa puede haber dos isotermas, denominadas isotermas de adsorción y de desorción, en función de las condiciones experimentales iniciales; las isotermas tienen forma sigmoidal. Las isotermas de adsorción proporcionan los datos necesarios para calcular entalpía de vaporización la cual depende sobretodo de la temperatura y del contenido de humedad que presente un producto, cuanto mayor sea la humedad de un producto, menor será la cantidad de energía necesaria para evaporar una unidad de masa de agua contenida en un producto, y viceversa (Zug, 2002b).

La adsorción de vapor de agua se mide admitiendo una cantidad conocida del adsorbato en el espacio evacuado y sin fugas que contiene el adsorbente desgasificado. La magnitud de la adsorción se suele determinar por gravimetría. La isoterma de adsorción se obtiene, haciendo medidas a una temperatura constante y para un intervalo de temperaturas distintas (Zug, 2002a). En la adsorción física pueden intervenir tres fenómenos: la adsorción monomolecular, multimolecular y condensación en poros o capilares (Timmermann, 2002).

Cuando se trata de vapor de agua (adsorción de humedad), es necesario definir la actividad del agua (a_w), que generalmente se conoce en función de la humedad relativa (HR) expresada en porcentaje:

$$\% HR = \frac{P_{H_2O}}{P_0} 100 \quad (1)$$

donde P_{H_2O} es la presión de vapor de agua en el aire ambiente y P_0 es la presión de vapor del agua pura a una temperatura dada en un espacio totalmente saturado a 100 % de HR; es decir en condiciones en las cuales a 100 % de HR, $P_{H_2O} = P_0$ [5] .

Algunos tipos de cereales pueden contener humedades iniciales entre 2-5 % m/m y luego de ponerse en condiciones de humedad relativa de 75% (%HR=75) a 25°C, con el transcurso del tiempo, experimentan un incremento de peso por la humedad adsorbida y pueden llegar a contener entre 10-15% de humedad final cuando se alcanza el equilibrio de saturación, que generalmente puede ocurrir entre 8 y 12 días (Labuza, 1984).

Un proceso contrario podría ejemplificarse a partir de un producto con altos contenidos de humedad inicial como la carne (aproximadamente 60 % de humedad inicial). Una muestra de carne en las mismas condiciones anteriormente (25°C y %HR=75) al transcurrir los días, una pérdida de peso producida por el intercambio de humedad con el medio (desorción), al alcanzar el equilibrio la muestra de carne presenta un valor de humedad de 20 % (Labuza, 1984), este equilibrio puede alcanzarse entre 5 y 10 días.

En el estado gaseoso, bajo condiciones normales, la actividad (a) de una de las especies moleculares en el gas es igual a la presión parcial de éste dividida por la presión total en el sistema a una temperatura dada en el

espacio completamente saturado con las especies moleculares (100% de saturación). Bajo este principio para el vapor de agua, la actividad (a ó a_w) viene dada por:

$$a_w = \frac{P_{H_2O}}{P_0} \quad (2)$$

Esta ecuación resulta similar a la Ec. 1 por lo que sustituyendo se obtiene:

$$a_w = \frac{\%HR}{100} \quad (3)$$

En adición debemos señalar que el agua adsorbida en el producto se encuentra en equilibrio con el agua en estado de vapor en el aire de la atmósfera que lo rodea, por eso se suele llamar también humedad relativa en el equilibrio (%HRE) (Waletzko y Labuza, 1976).

En muchas ocasiones, y partiendo de mecanismos de adsorción supuestos, se ha tratado de desarrollar expresiones matemáticas que se ajusten a muy diversas curvas de isotermas experimentales. Las ecuaciones de las isotermas que son utilizadas con mayor frecuencia son las propuestas por Langmuir, la propuesta por Freundlich (o llamada clásica) y la propuesta por Brunauer, Emmett y Teller (isoterma de BET) (Zug, 2002b).

La isoterma de BET representa una base en la interpretación de isotermas multicapas de sorción y ha sido aplicada en procesos de adsorción de gases y vapores en superficies y sólidos porosos, como también en adsorción de vapor de agua por polímeros y otros productos y materiales, homogéneos o no. Sin embargo el éxito de esta isoterma es de tipo cualitativo más que cuantitativo. Las formas linealizadas de las ecuaciones de isotermas de BET, para la estimación del rango de aplicabilidad, indican que en casi todos los casos, los gráficos resultan lineales solamente en un rango acotado entre $0.05 < a_w < 0.40$. Esta dificultad para ajustar los datos experimentales sobre la totalidad del rango de aplicación, determinó que la principal aplicación de la ecuación de BET sea para evaluaciones de estimación de áreas (Zug, 2002b).

Sin embargo la base teórica que proporcionó esta isoterma sirvió para desarrollar otras alternativas. Dos constantes caracterizan la ecuación de isoterma de BET: V_m que es la capacidad de sorción de la monocapa y "C", constante energética que es un parámetro relacionado con la diferencia de energía de las moléculas de sorbato de la primera capa y las otras capas restantes; estas constantes que son también características de la isoterma de sorción de la monocapa de Langmuir (Zug, 2002a), son calculadas utilizando la forma linealizada de la ecuación de BET. En casi todos los casos la desviación de la linealidad de estos gráficos indica que a altas presiones de vapor, la cantidad adsorbida es menor que lo predicho por la isoterma. Esta debilidad ha sido corregida por Anderson (desde 1946), Boer (en 1953) y por Gugenheim (en 1966) en términos de una ecuación modificada de BET que reproduce el comportamiento experimental hasta valores de $a_w < 0.8-0.85$ (Zug, 2002b). Postulando que el estado de las moléculas de adsorbato en la segunda capa y superiores son iguales entre sí, pero diferentes a aquellas del estado líquido, estos autores introducen una segunda etapa de sorción de moléculas de adsorbato bien diferenciada. Esta ecuación se aplica en la tecnología de alimentos y es conocida por el acrónimo GAB (Matos y Rajo, 2010).

Las aproximaciones de GAB resultaron inadecuadas a valores de a_w superiores a 0.8-0.9, donde muchos sistemas mostraron sorciones mayores a la predicha por el nuevo modelo. Esto indicó que la introducción de la segunda etapa de adsorción estaba limitada a una cierta cantidad de capas de adsorción y que por lo tanto, existía una tercera etapa de adsorción con verdaderas propiedades líquidas como las postulada por el modelo original de BET. Timmermann (en 1989), introdujo un refinamiento al modelo de GAB (Timmermann, 1989), al plantear la existencia de esta tercera etapa, conduciendo a una isoterma de adsorción de tres etapas

(denominada t.s.s. por sus siglas en inglés three sorption states) que necesariamente tendría una cuarta constante "h", indicativa del número de etapas comprometidas por la segunda etapa de adsorción.

Aplicar los modelos de ecuaciones de GAB para evaluar e identificar los comportamientos de las isotermas de adsorción según niveles de actividad de agua (a_w) en tres variedades de cereales para desayuno y su correlación con otros modelos matemáticos como el exponencial propuesto por Román (2002) y con el modelo Pilosof (Román, 2002; Prieto et al., 2005a), han sido los objetivos de este trabajo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se tomaron muestras de tres variedades comerciales de cereales para desayuno de la marca Kellogg's: hojuelas de arroz; hojuelas de trigo y hojuelas de maíz. Se analizaron tres paquetes por cada variedad de cereal, de un mismo lote y fecha de fabricación. De cada paquete de 1kg se tomaron por cada variedad de cereal una muestra representativa de tamaño "n", calculada a partir de la expresión (Münch y Ángeles, 1998):

$$n = [Z^2 \cdot p \cdot q \cdot N] / [N \cdot e^2 + Z^2 \cdot p \cdot q] \quad (4)$$

donde:

n= Tamaño de muestra a tomar (g)

N= Tamaño de la población (g)

p= 0.95 y q= 0.05, como factores de probabilidad de muestra representativa

Z= 1.960 como valor estadístico para un 90% de nivel de confiabilidad

e= 0.05 como nivel de error de estimación

De esta manera los tamaños de muestra (n) de cada variedad de cereal para desayuno fueron de 70 g por paquete evaluado. Los tamaños de muestra fueron perfectamente homogenizados, triturados y tamizados a tamaños de 100 micras mediante juego de tamices Taylor y posteriormente por técnica de cuarteo se tomaron las fracciones de tamaños de muestras requeridos para los ensayos siguientes. En todos los casos las pruebas se realizaron por triplicado.

Se determinó la humedad inicial por la pérdida de peso en la muestra al ser sometida a calentamiento a una temperatura de 130°C por espacio de dos horas (AOAC, 1995).

Las muestras originales se colocaron en recipientes cerrados a humedades relativas constantes, sin circulación de aire, hasta que se alcanza un estado de equilibrio. Se utilizaron las siguientes sustancias y soluciones saturadas de sales (Linko et al., 1981):

- Sílica gel indicadora coloreada con solución de CoCl_2 , que garantiza una humedad relativa constante a 25°C de 10,0 %.
- CaCl_2 anhidro, garantiza una humedad relativa constante a 25°C de 35,0 %.
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, garantiza una humedad relativa constante a 25°C de 53,6%.
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, garantiza una humedad relativa constante a 25°C de 80,5%.

Pesadas a aproximadamente un gramo de muestras tamizadas, fueron sometidas primeramente a un proceso de desecado colocándose por espacio de 15 días en un armario deshumidificador (marca Sanplatec corp, modelo sampla, DRY KEEPER) hasta alcanzar humedades relativas < 5% y porcentajes de humedades mínimas en los productos en estudio. Con posterioridad las muestras fueron sometidas a la sorción de humedad en las cuatro condiciones de humedades relativas constantes, anteriormente citadas y en un sistema como el ilustrado en la [Figura 1](#), a temperaturas entre 22-25°C. Se realizaron diferentes pesadas (rápidas, para evitar pérdida o ganancia de humedad) en el tiempo comenzando desde las 24 horas y hasta 25 días. Con estos resultados se construyeron gráficos de sorción de humedad en el tiempo y se calcularon las capacidades de adsorción. Se

evaluaron las isotermas de adsorción de agua por el modelo GAB y por dos modelos matemáticos, el propuesto por Román y el modelo Pilosof (Román, 2002). Se evaluó la correlación de estos resultados.

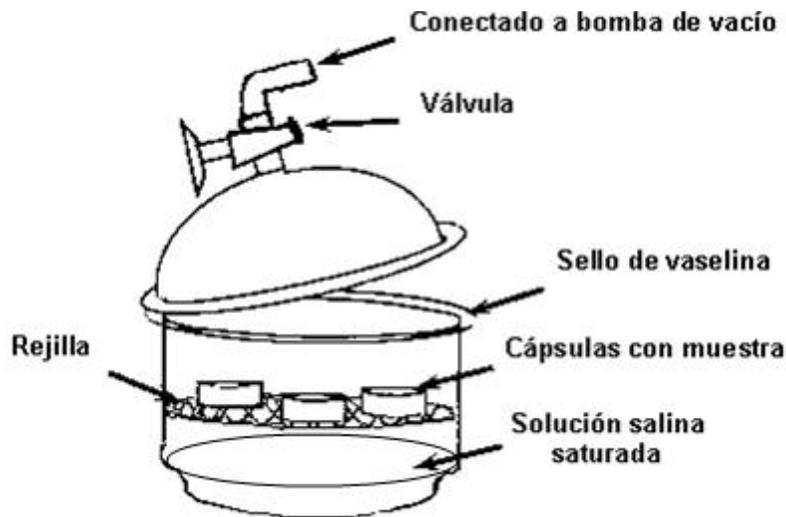


Fig. 1: Desecadora preparada para el control del medio de humedades relativas constante con soluciones salinas saturadas.

El modelo de GAB (Vega et al., 2005) se expresa según:

$$X_m = \frac{X_0 \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) [1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w]} \tag{5}$$

donde:

X_m = Humedad de equilibrio en base seca (g/100g de materia húmeda)

a_w = actividad de agua

X_0 = Humedad de la monocapa en el equilibrio o capacidad de adsorción en el equilibrio (%H₂O)

C = Constante de Guggenheim

K = constante de corrección de las propiedades de la multicapa con respecto al líquido, equivalente al tiempo (en días) necesario para que la muestra absorba agua según su capacidad en el equilibrio.

Se evaluaron también dos modelos que han sido reportados en la literatura (Román, 2002), el modelo Pilosof, que está expresado por:

$$q(t) = \frac{Q \cdot t}{B + t} \tag{6}$$

donde:

$q(t)$ = Cambio de masa en la muestra (g de H₂O/100g de materia húmeda)

t = Tiempo en días

Q = Capacidad de adsorción de agua en el equilibrio (% H₂O)

B = Tiempo (en días) necesarios para que la muestra absorba el agua según su capacidad en el equilibrio por ejemplo B (t cuando $q(t) = Q/2$)

Y el modelo exponencial propuesto por Román (Román, 2002), que está expresado por:

$$M(t) = M_0 \left[1 - e^{-\left[\frac{t}{T_0}\right]} \right] \quad (7)$$

donde:

$M(t)$ = Cambio de masa en la muestra (g de H₂O/100g de materia húmeda).

T = Tiempo en días.

M_0 = Capacidad de adsorción de agua en el equilibrio (%H₂O).

T_0 = Tiempo (en días) necesario para que la muestra adsorba el agua según su capacidad en el equilibrio (por ejemplo $T_0(t$ cuando $M(t) = M_0/2$).

La calidad del ajuste de los modelos propuestos se evaluó por medio del coeficiente de correlación lineal (R^2), el que debe ser superior a 0,85 para conseguir un buen modelado de los datos experimentales y por el porcentaje de error medio relativo (%E) (Ec. 8) parámetro estadístico ampliamente utilizado en isothermas de alimentos (Linko et al., 1981; Vega et al., 2005):

$$\% Er = \frac{100}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{|X_{ei} - X_{ci}|}{X_{ei}} \quad (8)$$

donde:

X_{ei} = Contenido de humedad experimental (g agua/ g m.s.)

X_{ci} = Contenido de humedad calculada a partir de cada modelo (g agua/g m.s.)

N = Número de observaciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos de adsorción de humedad del medio, en diferentes condiciones de %HR mantenidas constante en el tiempo, permiten obtener las curvas de adsorción para cada uno de los cereales de hojuelas de arroz, de trigo y de maíz. En la figura 2 a, b y c, se aprecian los valores de humedades promedios en el día "cero" o inicio de los ensayos, que se corresponden a los valores de humedades que fueron conseguidos luego de mantenerse la muestra por diez días en las condiciones del deshumidificador (%HR < 5).

Se observa en la figura que en la medida que se incrementa el valor de a_w desde 0,10 hasta 0,806 se va produciendo un incremento en los valores de humedad adsorbida por los productos.

En términos porcentuales, al finalizar los experimentos a los 25 días, en las hojuelas de arroz se produjeron incrementos de humedad desde un 39,6% hasta un 85,6%, para las hojuelas de trigo, desde 58,3% hasta 89,0% y finalmente para las hojuelas de maíz, desde 34,5% hasta 96,2%.

Para las hojuelas de maíz, a valores de a_w superiores a 0,53, se manifestó la mayor capacidad de adsorción de humedad, acorde a los más altos contenidos de azúcares que presenta este cereal para desayuno (producto azucarado) y en correspondencia con lo señalado por algunos autores (Van der Berg y Bruin, 1981; Labuza, 1984; Jowitt y Wagstaffe, 1989; Timmermann et al., 2000; Brand et al., 2003; Toloba et al., 2004; Prieto et al., 2005b), debido en lo fundamental a la solubilización de los cristales de azúcar que son altamente higroscópicos y delicuescentes. Se puede apreciar que a partir del día 10 se alcanza prácticamente para los tres cereales el equilibrio de adsorción. Con estos valores, de cada muestra en las diferentes condiciones de a_w o de humedad relativa en el equilibrio (%HRE), se construyó el gráfico de las isothermas correspondientes que se muestran en la Figura 3.

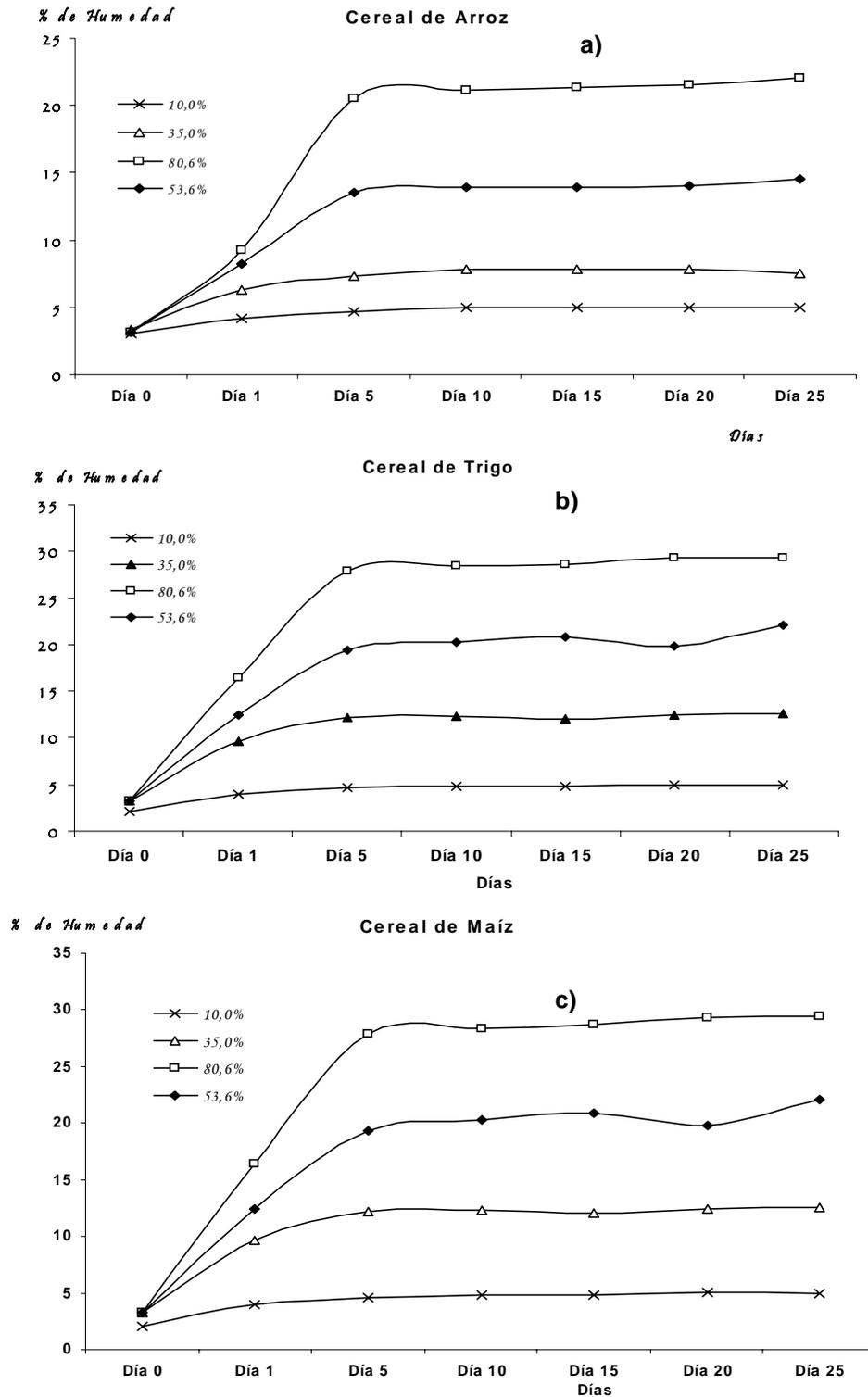


Fig. 2: Adsorción de humedad del medio, en diferentes condiciones de humedades relativas mantenidas constante en el tiempo, para cada uno de los cereales: a) hojuelas de arroz, b) hojuelas de trigo y c) hojuelas de maíz.

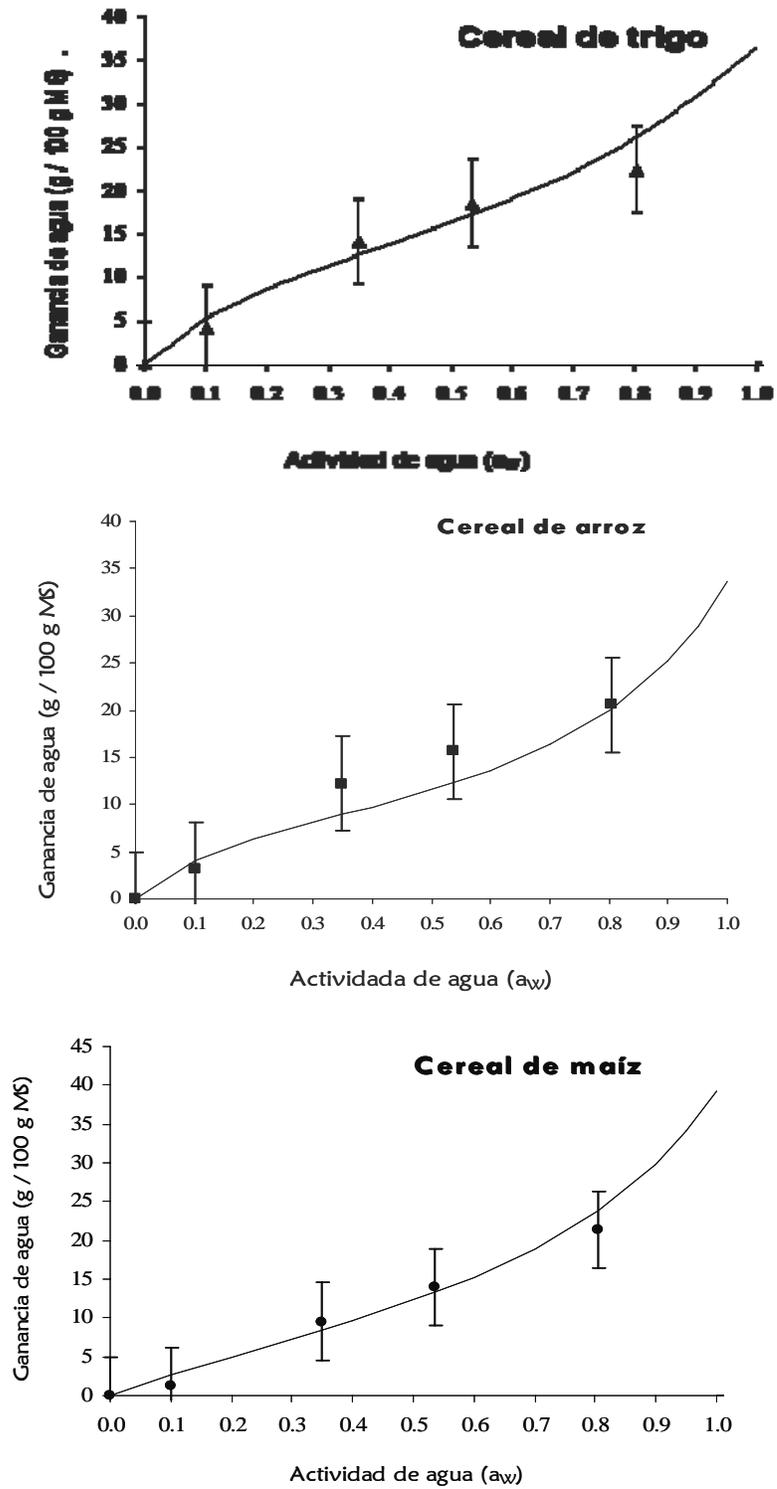


Fig. 3: Isothermas de adsorción de humedad de los cereales, en diferentes condiciones de humedades relativas a los diez días.

Los cambios de masa en las muestras durante un proceso de sorción-desorción en condiciones constantes de humedad relativa y temperatura, son función del tiempo que dure en alcanzarse el equilibrio a cada valor de humedad relativa. Utilizando el modelo de GAB y comparando con el modelo exponencial como el propuesto y utilizado por Román y el modelo de Pilosof (Román, 2002), se puede encontrar la relación entre la capacidad de adsorción de vapor de agua y la humedad relativa en el equilibrio, que es lo que se describe al utilizar los parámetros de la isoterma de GAB.

En la Tabla 1 a, b y c se aprecian los valores de las constantes calculadas para el modelo de GAB en los tres cereales en estudio, a diferentes % HR y los valores de R^2 (coeficiente de correlación de la regresión).

De forma análoga, se muestran en la Tabla 2 a, b y c, los resultados alcanzados al aplicar los modelos matemáticos y los valores de R^2 . En ambas tablas, V_a (velocidad de adsorción), se calculó a partir de los valores del porcentaje de adsorción de agua en función del tiempo al equilibrio.

Se puede apreciar que en todos los modelos se obtienen excelentes coeficientes de correlación mayores de 0,9, lo cual está en correspondencia con lo señalado por algunos autores (Toloba et al., 2004; Vega et al., 2006) al indicar que el coeficiente de correlación lineal (R^2), debe ser superior a 0,85 para conseguir un buen modelado de los datos experimentales. Además en todos los casos se obtuvo un error medio relativo (%E) < 10 % lo cual corrobora un grado de ajuste adecuado según lo recomendado por (Boquet et al., 1978).

Se aprecia que a humedades relativas de 35% el trigo muestra la mayor capacidad de adsorción (X_0 , M_0 y Q , según los modelos de GAB, de Román y Pilosof, respectivamente) de agua con respecto a los otros cereales (arroz y maíz), aunque el cereal de arroz desarrolla una mayor velocidad de adsorción (V_a) para alcanzar el equilibrio con el medio en menos tiempo.

A humedad de 53,6% la mayor capacidad de adsorción de agua la experimenta igualmente el trigo y desarrollando la mayor velocidad de adsorción para alcanzar el equilibrio; seguida del arroz que además alcanza el equilibrio en menor tiempo, aunque con la menor capacidad de adsorción.

El maíz se comporta de forma similar al trigo en cuanto a la capacidad de adsorción que desarrolla a 53,6 % de HR, a menor velocidad que los otros cereales (en mayor tiempo). Esto está asociado a que en el cereal de maíz presenta los mayores contenidos de azúcares (producto azucarado) y se sabe que los productos ricos en azúcares no presentan altas velocidades de adsorción de agua a baja a_w , aunque puedan presentar alta capacidad de adsorción, lo hacen mas lentamente; esto coincide lo reportado por algunos autores para otros alimentos ricos en azúcares que han manifestado comportamiento similar (Brand et al., 2003) y lo encontrado por Labuza (1984). A 80,5% de HR se comportan de manera similar el maíz y el arroz en cuanto a la velocidad de adsorción, el arroz con la menor capacidad de adsorción; siendo el maíz el que desarrolla la mayor capacidad de adsorción a este valor de HR. Esto está dado por lo anteriormente descrito de los azúcares presentes en este cereal (maíz) y que a esta humedad se da la disolución de azúcares presentes, adsorbiendo las mayores cantidades de humedad y en mayor tiempo. El trigo por su parte desarrolla a esta humedad la mayor velocidad de adsorción para alcanzar el equilibrio que los demás cereales, y con una capacidad de adsorción intermedia entre el maíz y el arroz.

Para el caso del arroz, se puede destacar que a HR de 35% presentó la mayor velocidad de adsorción de agua y fue decreciendo de modo que a 53,6% de HR se comportó similar al trigo y para 80,5% de HR se comportó de forma similar al cereal de maíz. Este comportamiento similar (de arroz y trigo) se puede asociar (a 53,6%) a que en ambos cereales se encontraron similares contenidos de carbohidratos pero en cantidades de almidón, mayores que en el maíz, según lo reportado por Prieto y colaboradores (Prieto et al., 2005b).

A manera de ejemplo se muestra la gráfica del comportamiento de la adsorción de agua, en este caso (Figura 4), el resultado para el cereal de hojuelas de arroz a 53,6% de HR. El resto de las muestras a las diferentes HR tuvieron comportamientos similares. Se puede resaltar la similitud entre esta Figura y la Figura 2a.

Tabla 1: Valores promedios de agua adsorbida por masa seca (%) de cereales para desayuno, según modelo de GAB. a) a 35 % HR; b) a 53.6% HR y c) A 80.5% HR. Entre paréntesis se expresa la desviación estándar.

a) HR = 35%				
Producto: Cereal para desayuno	Modelo de GAB			
	K	X _m	Va	R ²
Hojuelas de Maíz	0,794 (0,078)	9,181 (0,092)	11,563 (0,097)	0,9742
Hojuelas de Trigo	0,763 (0,065)	13,932 (0,101)	18,260 (0,111)	0,9858
Hojuelas de Arroz	0,677 (0,070)	13,379 (0,099)	19,762 (0,136)	0,9621
b) HR = 53.6%				
Producto: Cereal para desayuno	Modelo de GAB			
	K	X _m	Va	R ²
Hojuelas de Maíz	1,861 (0,083)	19,876 (0,162)	10,680 (0,100)	0,9815
Hojuelas de Trigo	1,046 (0,075)	20,127 (0,179)	19,242 (0,114)	0,9899
Hojuelas de Arroz	0,972 (0,052)	18,427 (0,163)	18,958 (0,152)	0,9743
c) HR = 80.5%				
Producto: Cereal para desayuno	Modelo de GAB			
	K	X _m	Va	R ²
Hojuelas de Maíz	2,175 (0,073)	37,652 (0,208)	17,311 (0,168)	0,9817
Hojuelas de Trigo	1,137 (0,067)	29,36 (0,211)	25,822 (0,199)	0,9908
Hojuelas de Arroz	1,466 (0,053)	26,031 (0,208)	17,756 (0,154)	0,9831

Tabla 2: Valores promedios comparativos de agua adsorbida por masa seca (%) de cereales para desayuno, según los modelos matemáticos exponencial [8] y modelo Pilosof. a) a 35 % HR; b) a 53.6% HR y c) A 80.5% HR. Entre paréntesis se expresa la desviación estándar.

a) HR = 35%								
Producto: Cereal para desayuno	Modelo Exponencial [8]				Modelo Pilosof			
	T ₀	M ₀	Va	R ²	B	Q	Va	R ²
Hojuelas de Maíz	0,719 (0,052)	7,764 (0,115)	10,87 (0,14)	0,9962	0,365 (0,012)	8,009 (0,055)	22,40 (0,17)	0,9927
Hojuelas de Trigo	0,663 (0,056)	12,720 (0,322)	19,18 (0,21)	0,9979	0,310 (0,010)	13,057 (0,062)	42,12 (0,32)	0,9980
Hojuelas de Arroz	0,477 (0,022)	11,381 (0,206)	23,92 (0,23)	0,9966	0,158 (0,009)	11,550 (0,054)	73,31 (0,54)	0,9974
b) HR = 53,6%								
Producto: Cereal para desayuno	Modelo Exponencial [8]				Modelo Pilosof			
	T ₀	M ₀	Va	R ²	B	Q	Va	R ²
Hojuelas de Maíz	2,168 (0,031)	21,011 (0,188)	9,68 (0,092)	0,9792	1,674 (0,086)	23,392 (0,167)	14,04 (0,11)	0,9888
Hojuelas de Trigo	1,082 (0,044)	21,277 (0,132)	19,74 (0,162)	0,9909	0,731 (0,032)	23,6546 (0,175)	33,98 (0,21)	0,9944
Hojuelas de Arroz	0,923 (0,012)	17,674 (0,117)	19,22 (0,172)	0,9978	0,562 (0,026)	18,502 (0,121)	33,42 (0,25)	0,99984
c) HR = 80,5%								
Producto: Cereal para desayuno	Modelo Exponencial [8]				Modelo Pilosof			
	T ₀	M ₀	Va	R ²	B	Q	Va	R ²
Hojuelas de Maíz	2,187 (0,020)	38,550 (0,207)	17,54 (0,11)	0,9930	1,713 (0,054)	42,922 (0,142)	25,04 (0,13)	0,9725
Hojuelas de Trigo	1,193 (0,017)	29,502 (0,198)	24,74 (0,16)	0,9980	0,800 (0,005)	31,403 (0,127)	39,07 (0,16)	0,9962
Hojuelas de Arroz	1,444 (0,011)	25,472 (0,198)	17,71 (0,13)	0,9993	1,009 (0,005)	27,439 (0,129)	26,99 (0,10)	0,9932

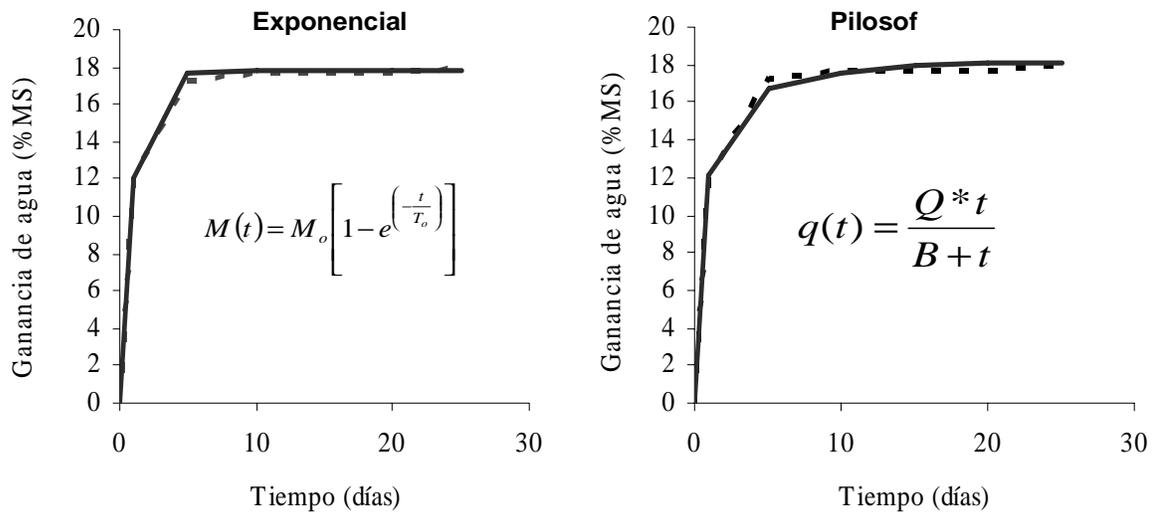


Fig. 4: Adsorción de agua (ganancia en %) en el tiempo para el cereal hojuelas de arroz según los datos obtenidos con la aplicación de los modelos matemáticos exponencial y Pilosof, a 53.6% de HR. La línea punteada indica los datos experimentales de los valores obtenidos de adsorción de humedad del medio, aplicando el modelo GAB.

Las correlaciones encontradas de los valores de adsorción de humedad por cálculos gravimétricos e isothermas y por modelos matemáticos se muestran en la Figura 5 a, b y c, para el cereal de hojuelas de maíz, de trigo y arroz, respectivamente. Los valores de las pendientes de estas rectas pueden ser interpretados como:

$$m = dy / dx = \frac{\text{Variación del porcentaje de agua adsorbida}}{\text{Variación del porcentaje de incremento de HR}} \tag{9}$$

Para el caso particular del cereal de hojuelas de maíz (Figura 5a) se observa una buena correlación de los resultados por los modelos matemáticos ($R^2 > 0,95$) y su correspondencia con el método gravimétrico y el modelo de GAB ($R^2 > 0,98$).

Sin embargo es de destacar que los valores de las pendientes (m) de las ecuaciones de las respectivas rectas, ponen de manifiesto que por los modelos matemáticos es predecible determinar niveles de adsorción de humedad en este cereal, con valores más altos que por el método gravimétrico (los valores de m oscilan entre 0,54-0,60, en tanto que para el método gravimétrico el valor de m es 0,40).

Para el cereal de hojuelas de trigo (Figura 5b) por ambos modelos matemáticos y el modelo de GAB, se obtienen correlaciones $R^2 > 0,98$ y m similares entre 0,36 y 0,40.

Para las hojuelas de arroz, las regresiones de linealidad son del orden $R^2 > 0,99$ para los modelos matemáticos, en tanto, algo inferior ($R^2 > 0,95$) para el modelo de GAB; en este último caso los valores de m varían entre 0,25 y 0,32.

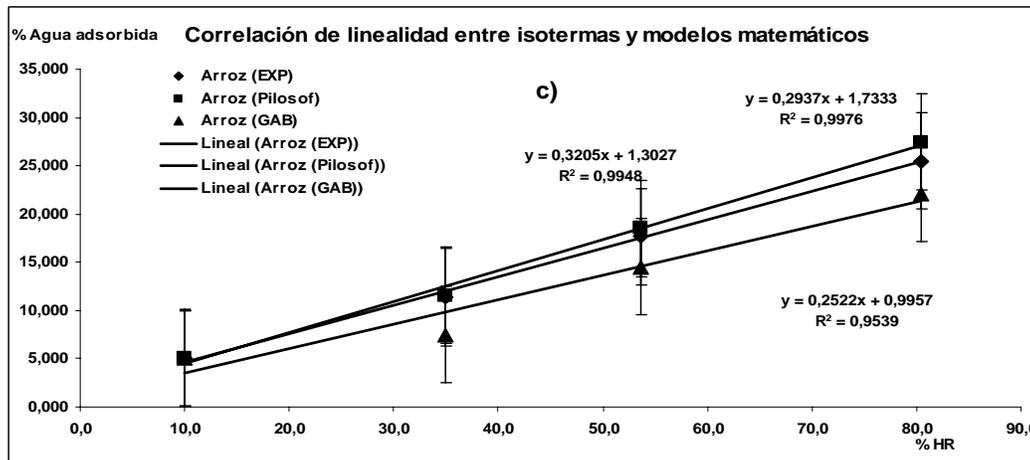
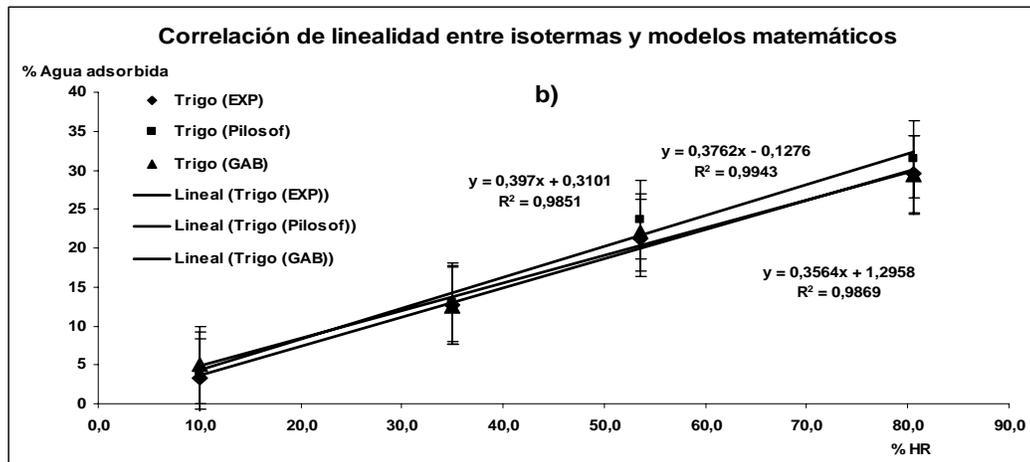
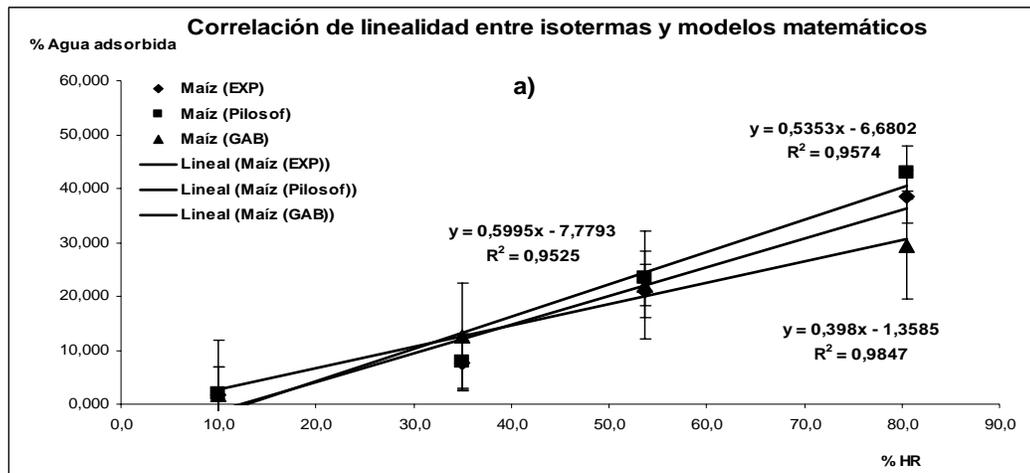


Fig. 5: Correlaciones de linealidad de la adsorción de agua (ganancia en %) en función del % de HR, según los datos obtenidos con la aplicación de los modelos matemáticos exponencial y Pilosoph y su comparación con el método gravimétrico. a) Cereal de hojuelas de maíz; b) Cereal de hojuelas de arroz y c) Cereal de hojuelas de trigo.

CONCLUSIONES

De estos análisis de correlaciones, se concluye que para las hojuelas de maíz los incrementos de masa por adsorción de agua son más marcados que en los demás cereales (valores de m más altos), a pesar de que se produce a velocidades menores. Le siguen en orden decreciente las hojuelas de trigo y las de arroz. Estos resultados pueden ser explicados, por una parte, en función de los más altos contenidos de azúcares en las hojuelas de maíz y en segundo orden por los contenidos de almidones más altos en maíz y trigo, según reportan Prieto et al. (2005b). Esto corresponde con lo reportado por Brand et al. (2003), que señalan que en productos alimenticios ricos en azúcares no se presentan altas velocidades de adsorción de agua (V) a bajos niveles de a_w , pero suelen presentar altas capacidades de adsorción (incremento de masa por adsorción de agua), sólo que lo hacen de manera más lenta. Esto corrobora que la presencia de cristales higroscópicos de azúcar incide en este proceso. Existe una muy buena correlación en los resultados evaluados entre los modelos, lo cual es indicativo que todos pueden ser aplicados indistintamente.

REFERENCIAS

1. AOAC (1995); Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist. Volumen I. pp. 78-79, 237, 247, 272. En Kenneth Herlich. Ed. AOAC. USA.
2. Boquet, R.; Chirife, J.; Iglesias, H. (1978); *Equations of fitting water sorption isotherms of foods. II. Evaluation of various two parameters models*. Journal of Food Technology: 13, 329-327.
3. Brand, T.S.; Cruywagen, C.W.; Brandt, D.A.; Vilojen, M.; Burger, W.W. (2003); *Variation in the chemical composition, physical characteristics and energy values of cereal rains produced in the Western Cape of South Africa*. South African Journal of Animal Science: 33 (2), 117-126.
4. Jowitt, R.; Wagstaffe, P.J. (1989); The certification of the water content of microcrystalline cellulose (MCC) at water activities. En Community Bureau of Reference. Ed. Commission of the European Communities. Bruselas.
5. Labuza, T.P. (1984); Moisture Sorption: Practical aspects of isother measurement and use. pp.1-7. En American Association of Cereal Chemists. Ed. AACC. Minnesota. USA.
6. Linko, P.; Pollari, T.; Harju, M.; Heikonen, M. (1981); *Water sorption properties and the effect of moisture on structure of dried milk products*. Lebensm Wiss U Technology: 15, 26-30.
7. Matos, A.; Rajo, R. (2010); *Influencia del Tamaño de Partículas en las Isotermas de Adsorción del Harina de Haba (Vicia faba L.)*. Rev. Investig. Cienc. Tecnol. Aliment.: 1(1), 51-57. <http://papiros.upeu.edu.pe/bitstream/123456789/39/1/Rajo-Renzo.pdf>
8. Münch, L.; Ángeles, E. (1998); Métodos y Técnicas de Investigación. En Segunda Edición. Ed. Trillas, México. pp. 19-32.
9. Prieto, J.; Méndez, M.A.; Román, A.D.; Prieto, F. (2005a); *Estudio comparativo de características físicoquímicas cereales Kellogg's*. Revista Chilena de Nutrición: 32(1), 48-59.
10. Prieto, F.; Prieto, J.; Román, A. D.; Gordillo, A.J.; Gómez, C. (2005b). *Capacidad de hidratación de los cereales para desayuno Kellogg's*. Revista Chilena de Nutrición: 32(2), 150-157.
11. Román Gutiérrez, A.D. (2002); *Proprietes d'hydratation des farines de ble: approches dynamiques et a l'equilibre*. These pour obtenir le grade de Docteur de lécole nationales superieure agronomique de Maontpellier, pp. 56-68. https://web.supagro.inra.fr/pmb/opac_css/index.php?lvl=author_see&id=76&page

12. Timmermann, E.O. (1989); *A BET-like three sorption stage isotherm*. Journal of Chemical Society. Faraday Trans I: 85(7), 1631-1645.
13. Timmermann, E.O.; Chirife, J.; Iglesias, H.A. (2000); *Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters*. Journal of Food Engineering: 48, 19-31.
14. Timmermann, E.O. (2002);. Equilibrio gas-sólido: isothermas de sorción multicapa. Descripción y tratamiento termodinámico alternativo. pp. 1-62. En VII Reunión Nacional de diagramas de fases SEGEMAR. Ed. Martelli. Buenos Aires. Argentina.
15. Toloba, M.P.; Peltzer, M.; Enriquez, N.; Pollio, M.I. (2004); *Grain sorption equilibria of quinoa grains*. Journal of Food Engineering: 61(3), 365-371.
16. Van der Berg, C.; Bruin, S. (1981); Water activity in food systems. Theoretical aspects in water activity: Influence on food quality. En L. B. Rockland & G. F. Stewarts, Ed. Academic Press, New York. pp. 12-45.
17. Waletzco, P.; Labuza, T.P. (1976); *Accelerated shelf life testing of an intermediate moisture food system*. Journal of Food Science: 40,137-139.
18. Vega , A.; Andrés, A.; Fito, P. (2005); *Modelado de la Cinética de Secado del Pimiento Rojo (Capsicum annuum L. cv Lamuyo)*. Información Tecnológica: 16(6), 3-11.
19. Vega, A.; Lara, E. A.; Lemus, R. (2006); *Isotermas de adsorción en harina de maíz (Zea mays L.)*. Ciènc. Tecnol. Aliment.: 26(4), 821-827.
20. Zug, J.P. (2002a); Físicoquímica especial. Isotherma de adsorción de tres etapas y modelos de sorción restringida. pp. 61-68. En Monografía N° 6. Ed. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires, Argentina. <http://materias.fi.uba.ar/6307/Zug-MonografiaTE-v2003.pdf>
21. Zug, J.P. (2002b); Isothermas de adsorción: Bases mecánico-estadísticas. En Monografía de Termodinámica Estadística. Ed. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires, Argentina. pp. 13-18. <http://materias.fi.uba.ar/6307/Zug-MonografiaTE-v2003.pdf>